环境科学
(HUANJING KEXUE)
ENVIRONMENTAL SCIENCE
第44卷 第3期
2023年3月15日

目 次

复合污染条件下人为源VOCs的SOA生成研究进展 …… 陈天增, 刘俊, 马庆鑫, 楚碧武, 张鹏, 刘永春, 刘昌庚, 贺泓(1201)
全氟和多氟烷基化合物微生物降解与转化研究进展 …… 孙红文, 方博, 陈浩, 赵茂森, 张耀之, 乔碧汀, 喻豪(1214)
湖泊水质参数遥感监测研究进展 …… 王思梦, 秦伯强(1228)
淡水环境中微塑料与重金属的"木马效应"研究进展 …… 赵伟高, 田一梅, 赵鹏, 赵令铵, 金超(1244)
长江经济带二氧化碳净排放时空演变特征及脱钩效应 …… 吴一帆, 许杨, 唐洋博, 贾宁, 李玮, 李翀, 殷国栋(1258)
中国土地利用碳排放变化及协调分区 …… 李缘缘, 魏伟, 周俊菊, 郝瑞军, 陈帝伯(1267)
基于STIRPAT模型天津减污降碳协同效应多维度分析 …… 刘茂辉, 岳亚云, 刘胜楠, 李婧, 刘佳泓, 孙猛(1277)
基于燃料生命周期的中国铁路排放趋势 …… 佟惠, 范朝阳, 梁晓宇, 孙露娜, 门正宇, 赵肖阳, 毛洪钧(1287)
浙江省大气颗粒物$PM_{2.5}$化学组分污染特征分析 …… 周菁清,余磊,陈书鑫,陆佳锋,许亚璐,季海冰,张柳芳,刘劲松,王静(1297)
南京亚微米级颗粒物化学组成的季节变化、粒径分布和来源 …… 徐振麒, 尚玥, 丁峰, 谢鸣捷, 王勤耕(1310)
洛阳地区碳质组分季节特征及来源解析:棕碳的重要贡献 …… 闫广轩, 侯明阳, 张朴真, 王洁琦, 王虎, 李崇浩, 王跃思(1319)
江苏省2019年S/IVOCs排放清单及分布特征 …… 宋童艾, 张佳颖, 关璐, 胡建林, 于兴娜(1328)
珠三角典型工业区挥发性有机物(VOCs)组成特征:含氧挥发性有机物的重要性 …… 宋鑫, 袁斌, 王思行, 何贤俊, 李小兵, 彭钰雯, 陈钰彬, 齐吉朋, 蔡嘉骅, 黄山, 胡丹, 魏文, 刘可旋, 邵敏(1336)
2000~2020年天津市机动车全过程VOCs排放特征及演变 …… 孙露娜, 仲崇智, 孙世达, 刘妍, 佟惠, 吴亚君, 宋鹏飞, 张丽娜, 黄旭, 吴琳, 毛洪钧(1346)
港口自有移动源大气污染物排放清单 …… 徐小凡, 王宝庆, 吴俊成, 李怡诺(1357)
基于改进水资源生态足迹模型的中国水资源可持续利用仿真及调控 …… 欧阳兴涛, 廖浩宇, 姜秋香, 王子龙(1368)
黄河流域入海口典型区域有机磷酸酯分布特征和风险评估 …… 曹渺, 郭昌胜, 张恒, 刘士清, 陈苗, 吕佳佩, 侯嵩, 尤新军, 徐建(1378)
桂林会仙岩溶湿地水体与沉积物中有机氯农药污染特征 …… 余悦, 邢新丽, 程铖, 刘威杰, 张标, 孔祥胜, 李淼, 余海阔, 罗为群, 祁士华(1387)
广东茂名主要水系表层沉积物重金属风险评估及源解析 …… 陈小霞, 张敏, 李蓓, 温鹏翀, 丁平, 姚玲爱, 马千里, 李廷真, 蔡丹, 胡国成(1397)
宁波市地表水重金属时空分布特性和健康风险评价 …… 徐美娟, 杨佳, 任晓景, 赵红燕, 高夫燕, 蒋跃军(1407)
典型西北山地-绿洲系统不同水体水化学特征及其水力关系分析 …… 王诗语, 孙从建, 陈伟, 周思捷, 张鑫(1416)
牟汶河中上游孔隙水化学特征及控制因素 …… 刘元晴, 周乐, 吕琳, 李伟, 王新峰, 邓启军, 郑一迪, 李常锁(1429)
石河子-昌吉地区地下水水质时空变化及污染源解析 …… 丁启振, 周金龙, 季彦桢, 杨方源, 张淑霞(1440)
北方富营养分层型水库藻类季节性暴发机制及其阈值分析 …… 温成成, 黄廷林, 孔昌昊, 张志刚, 田鹏飞(1452)
拉林河流域底栖硅藻群落结构特征及水生态健康评价 …… 单涛, 袁安龙, 黄子芮, 周静怡, 陆欣鑫, 范亚文(1465)
南昌市湖泊丰水期浮游细菌群落结构及影响因素 …… 高鹏飞, 王鹏, 黄祎, 丁明军, 张华, 聂明华, 黄高翔(1475)
调蓄水库细菌群落季节变化特征与影响因素 …… 丁宁, 杨莹莹, 万年新, 徐爱玲, 葛建华, 宋志文(1484)
典型城市内河菌群组成与氮循环功能垂向分布及溯源分析 …… 谭秋阳, 吕金燕, 白献宇, 程莉蓉, 李晓艳, 郑蕾(1497)
滇中高原水库外源污染负荷贡献解析与环境容量核算 …… 郭玉静, 李红兵, 王树明, 白乙娟, 任良锁, 丁爱中(1508)
窄孔径含磷棉秆生物质炭的制备及对四环素的吸附机制 …… 曾少毅, 李坤权(1519)
高比表面硫脲改性花生壳炭的制备及对四环素和铜的吸附 …… 闵炳坤, 李坤权(1528)
不同供水管材生物膜抗生素抗性基因分布特征 …… 刘晨旭, 白晓慧(1537)
水蚀环境植被恢复对土壤有机碳固存和团聚体稳定的影响:Meta分析 …… 杨睿哲, 杨世龙, 翁希哲, 徐灵颖, 刘雪健, 杜运田, 张雪辰, 郑伟, 翟丙年, 王朝辉, 李紫燕(1542)
增温施肥对稻麦农田土壤有机碳及其活性组分的影响 …… 邓旭哲, 韩晨, 薛利祥, 侯朋福, 薛利红, 杨林章(1553)
三江源地区高寒草地土壤功能的水平分异特征及其沿发生层的垂直变化 …… 李柏键, 申聪聪, 刘四义, 吴华勇, 王继琛, 赵冬辉, 葛源(1562)
鄱阳湖平原直播稻CH_4通量及其与CO_2通量的综合温室效应 …… 时元智, 崔远来, 才硕, 洪大林, 程婕(1572)
不同土地利用类型土壤多环芳烃的纵向污染特征及来源解析 …… 周芷嫣, 张秀秀, 王飞, 朱昌达, 潘剑君(1583)
石家庄道路灰尘中全氟/多氟化合物及其新型替代品的污染特征及健康风险评估 …… 李鹏飞, 王媛, 杨晨, 史亚利, 崔建升(1593)
南方典型矿区农业小流域耕地土壤重金属空间分布特征及污染评价 …… 杨宇, 郭婷婷, 刘孝利, 铁柏清(1602)
三峡库区(重庆段)菜地土壤重金属污染特征、潜在生态风险评估及源解析 …… 石雨佳, 方林发, 方标, 叶芊芊, 范晓霞, 高坤鹏, 陈征, 肖然(1611)
兰州市耕地表层土壤重金属的积累特征及其影响因素分析 …… 康乐, 彭鑫波, 马延龙, 张利瑞, 张妍娥, 王泉灵, 张松林(1620)
粤北典型工矿区土壤重金属富集特征、来源解析及风险评价 …… 王越, 莫莉, 余新晓, 师华定, 费杨(1636)
三门峡某铅厂遗留场地土壤重金属空间分布特征及来源解析 …… 卢小慧, 余方中, 范一鸣, 杨阳(1646)
某试验场土壤重金属分布特征及其污染评价 …… 王诗雨, 李淳, 赵洪伟, 陈希, 张慧君, 朱勇兵, 赵三平, 计超, 刘晓东(1657)
化学淋洗联合电动技术修复重金属污染土壤的效果及其机制 …… 马强, 卫泽斌, 吴启堂(1668)
再生铜冶炼过程中重金属排放特征和控制 …… 林炳丞, 吴广龙, 郑明辉, 刘国瑞(1678)
长江流域(安徽段)土壤-作物系统重金属污染特征及健康风险评价 …… 刘海, 魏伟, 黄健敏, 赵国红(1686)
稻-麦轮作模式下不同钝化材料对镉污染农田土壤的原位钝化效应 …… 张路, 唐婵, 余海英, 李廷轩, 张锡洲, 黄化刚(1698)
巯基化蒙脱石用于镉污染农田安全生产的效果及其持久性 …… 冯先翠, 陈亚刚, 焦洪鹏, 曹鹏, 朱凰榕, 李媛媛, 江海燕(1706)
蚯蚓、秸秆和柠檬酸对少花龙葵与翅果菊修复锌铅镉污染土壤的影响 …… 陈敏妮, 聂小奇, 张杏锋, 何川黔, 高波(1714)
地质高背景区富Se耕地可利用性研究及区划建议 …… 王锐, 李瑜, 余京, 周皎, 余飞, 张云逸, 蒋玉莲(1727)
张家口市北新屯地区蔬菜种植区锗元素富集特征及成因分析 …… 安永龙, 殷秀兰, 金爱芳, 李文娟, 鲁青原(1735)
三峡库区消落带落羽杉人工林土壤细菌群落结构多样性及动态变化 …… 谭雪, 董智, 张丽苗, 袁中勋, 李昌晓(1748)
黄土丘陵区退耕还林对土壤真菌群落的影响 …… 张蕾, 王强, 杨新月, 吕俊平(1758)
化肥减量配施有机肥对土壤功能微生物和柠檬产量及品质的影响 …… 王鉴燕, 熊子怡, 罗东海, 王子芳, 高明(1768)
鸡粪和猪粪生物发酵过程中抗生素抗性基因的动态变化 …… 张丹, 彭双, 王丹青, 王一明, 林先贵(1780)
牛粪还田对土壤微生物群落特征的影响 …… 张雅丽, 郭晓明, 胡慧, 郭暖, 徐小涛, 李建林(1792)
《环境科学》征订启事(1406) 《环境科学》征稿简则(1592) 信息(1635, 1667, 1677)

Eco-Environmental Knowledge Web

环 境 科 学
Environmental Science

第44卷第3期 2023年3月
Vol.44, No.3 Mar., 2023

三门峡某铅厂遗留场地土壤重金属空间分布特征及来源解析

卢小慧, 余方中*, 范一鸣, 杨阳

(河海大学地球科学与工程学院, 南京 211100)

摘要: 我国各大城市目前正在进行大规模的工业企业搬迁,并产生了众多污染搬迁遗留场地,其中重金属污染尤为严峻. 为了分析三门峡某铅厂遗留场地土壤重金属的污染状况、空间分布和污染来源,采用地统计学分析场地土壤重金属的空间变异规律和分布特征,并利用 PMF 模型解析场地土壤重金属的主要来源. 结果表明,土壤中 As、Cd、Cu、Pb、Hg 和 Ni 的平均值远超过河南省土壤环境背景值,As、Cd、Pb 和 Hg 含量超过场地土壤污染风险筛选值,As、Pb 和 Hg 含量超过场地土壤污染风险管控值. Cr 的高值区位于废渣堆场北侧,Ni 和 Cd 高值区位于废渣堆场北侧和场地南侧,As 的高值区位于废渣堆场南侧与生活区之间,Cu 和 Pb 高值区较为分散,主要集中于中部的原料堆场和炼炉区,Ni 和 Cd、Cu 和 Pb 具有相同的空间分布特征. 基于 PMF 模型可知, 7 种重金属有 3 种主要来源,Cd 以废渣堆积源为主,贡献率为 87.60%; Cu、Pb 和 Hg 以土壤母质源为主,贡献率分别为 92.50%、75.20% 和 95.40%; Cr、Ni 和 As 以原料粉尘废气源为主,贡献率分别为 80.80%、83.30% 和 62.00%.

关键词:土壤重金属; 地统计学; 正定矩阵因子分解(PMF)模型; 空间分布; 来源解析

中图分类号: X53 **文献标识码**: A **文章编号**: 0250-3301(2023)03-1646-11 **DOI**: 10.13227/j.hjkx.202205052

Spatial Distribution Characteristics and Source Analysis of Heavy Metals in Soil of a Lead Plant in Sanmenxia

LU Xiao-hui, YU Fang-zhong*, FAN Yi-ming, YANG Yang

(School of Earth Sciences and Engineering, Hohai University, Nanjing 211100, China)

Abstract: At present, a large-scale relocation of industrial enterprises is taking place in major cities in China, and a large number of contaminated relocation sites are being generated, among which the heavy metal pollution is particularly serious. In order to analyze the pollution status, spatial distribution, and sources of heavy metals in the soil of a lead factory in Sanmenxia, the spatial variation and distribution characteristics of heavy metals in the soil were analyzed using geostatistics, and the main sources of heavy metals in the soil were analyzed using a PMF model. The results showed that the average values of As, Cd, Cu, Pb, Hg, and Ni in the soil far exceeded the background values of the soil environment in Henan province; the contents of As, Cd, Pb, and Hg exceeded the screening values of soil pollution risk; and the contents of As, Pb, and Hg exceeded the control values of soil pollution risk. The high-value area was located on the northern part of the slag yard; the Cr, Ni, and Cd high-value area was located in the north and south of the slag yard; the high-value As area was located in the slag yard between the southern area and the living quarters; the Cu and Pb high-value area was relatively scattered, mainly concentrated in the central part of the raw material storage area and furnace area; and Ni and Cd and Cu and Pb had the same spatial distribution characteristics. Based on the PMF model, it can be seen that there were three main sources of the seven heavy metals, and Cd was mainly from waste residue accumulation, with a contributing rate of 87.60%. Cu, Pb, and Hg were mainly soil parent material, with contribution rates of 92.50%, 75.20%, and 95.40%, respectively. Cr, Ni, and As were mainly raw material dust exhaust gas sources, with contribution rates of 80.80%, 83.30%, and 62.00%, respectively.

Key words:soil heavy metals; geostatistics; positive matrix factorization (PMF) model; spatial distribution; source analysis

随着我国城镇化进程的加快和产业布局的调整,部分生产技术落后和污染严重的企业被关停或搬迁,遗留下很多可能被污染的场地. 在遗留场地的污染问题中,土壤的重金属污染尤为严峻. 由于重金属能够对人体健康和生态环境产生巨大危害,场地土壤重金属污染问题成为当前国内外的研究热点之一. 对于土壤重金属的富集程度、空间分布和来源进行研究是有必要的,其中对于重金属的污染源进行解析,确定其准确来源是人们所关心的问题.

对于土壤重金属空间分布特征与变异规律的研究方法有很多,但地统计学是应用最为广泛且效果较好的一种方法. 地统计学又称为地质统计学,形成于 20 世纪 50 年代,由南非地质学家 Krige 等在估算南非金矿储量时提出[1],后来经过法国著名统计学家 Matheron 在原有基础上进行了完善和改进[2],提出了区域化变量的基本理论,初步形成了地统计学理论框架. 20 世纪 80 年代初,Burgess 等[3]将区域化量理论应用到土壤学领域的研究中,用于分析土壤中物质的空间结构特征和变异性. 地统计学的基本理论和方法主要包括 3 个部分:区域化变量、半方差函数和克立金插值. 地统计学主要是对区域变化量进行相关研究,半方差函数是分析区域变化量性质的主要工具,其能够反映出土壤中重金属分布的空间相关性. 当研究区土壤采样数据相对较少,不

收稿日期: 2022-05-06; **修订日期**: 2022-06-04

作者简介: 卢小慧(1983~), 女, 博士研究生, 副教授, 主要研究方向为土壤重金属污染, E-mail:luxiaohui945@hhu.edu.cn

* 通信作者,E-mail:1157494889@qq.com

能覆盖整个区域时，利用克里金插值可以预测未采样区域的重金属含量，进而将离散的采样点数据插值成一个持续的数据面.

对土壤中重金属来源进行解析是土壤重金属污染防治的重点，美国学者 Sawaki 于 20 世纪 60 年代提出了源解析相关理论[4]，最初主要用于研究大气中污染物的来源，近些年才被应用于土壤重金属来源解析研究中. 土壤重金属来源解析包括源识别和源解析两个部分，源识别是定性辨别土壤重金属的主要来源，寻求主要污染因子；源解析是定量计算每种污染源对重金属元素的贡献率[5]. 土壤重金属源解析模型包括扩散模型和受体模型，两者的区别是定量计算方式和解析途径不同. 扩散模型的研究主体是污染源，利用重金属污染源的排放速率和排放量等已知的扩散参数，通过相应的扩散模型定量计算贡献率；受体模型的研究主体是污染区域，通过重金属在污染区域迁移过程中的质量守恒定律，定量计算污染源对每种重金属元素的贡献率[6]. 目前常用的土壤重金属源解析方法多为受体模型中的多元统计方法、同位素示踪法、正定矩阵因子分解法(PMF)、绝对主成分-多元线性回归法(APCS-MLR)和 UNMIX 模型等.

目前重金属污染场地的研究主要集中于土壤污染及其生态健康风险评价，对污染场地的土壤重金属来源研究相对较少. 本文以三门峡市某铅冶炼厂遗留场地为研究对象，通过地统计学分析研究区内土壤重金属的空间分布特征，利用 PMF 模型对研究区内土壤重金属污染来源进行解析. 对场地土壤重金属污染程度、空间分布特征以及主要来源形成准确的认识，以期为冶炼重点行业场地土壤污染的防治与管控修复提供决策和技术支持，具有一定的理论和实际意义.

1　材料与方法

1.1　研究区概况

研究区为三门峡市某铅厂遗留场地，其地理位置为北纬 34°25′9.63″、东经 110°50′55.11″，场地占地面积约 0.03 km^2. 气候类型属于暖温带大陆性季风气候，四季分明，秋春短，冬夏长，昼夜温差较大，冬季风向多为西北风，夏季风向多为东南风. 年平均温度在 10～13.4℃之间，年平均风速为 1.5 $m·s^{-1}$，年平均降雨量为 546.9 mm. 该铅厂从事粗铅的冶炼及购销，主要采用鼓风炉还原生产工艺，原材料包括铅精矿、石英熔剂和煤炭块，由于生产工艺落后、污染严重等原因，于 2009 年停产至今.

1.2　样品采集与分析

根据《建设用地土壤污染状况调查技术导则》(HJ 25.1-2019)相关要求，以及对潜在污染区域和潜在污染物的识别结果分析，本次调查重点关注原废渣堆场、原料堆场、炼炉区等潜在污染区域，场地内生活区受到污染的可能性较低，按照重点突出、兼顾均匀的原则进行土壤监测点位的布设，因此选

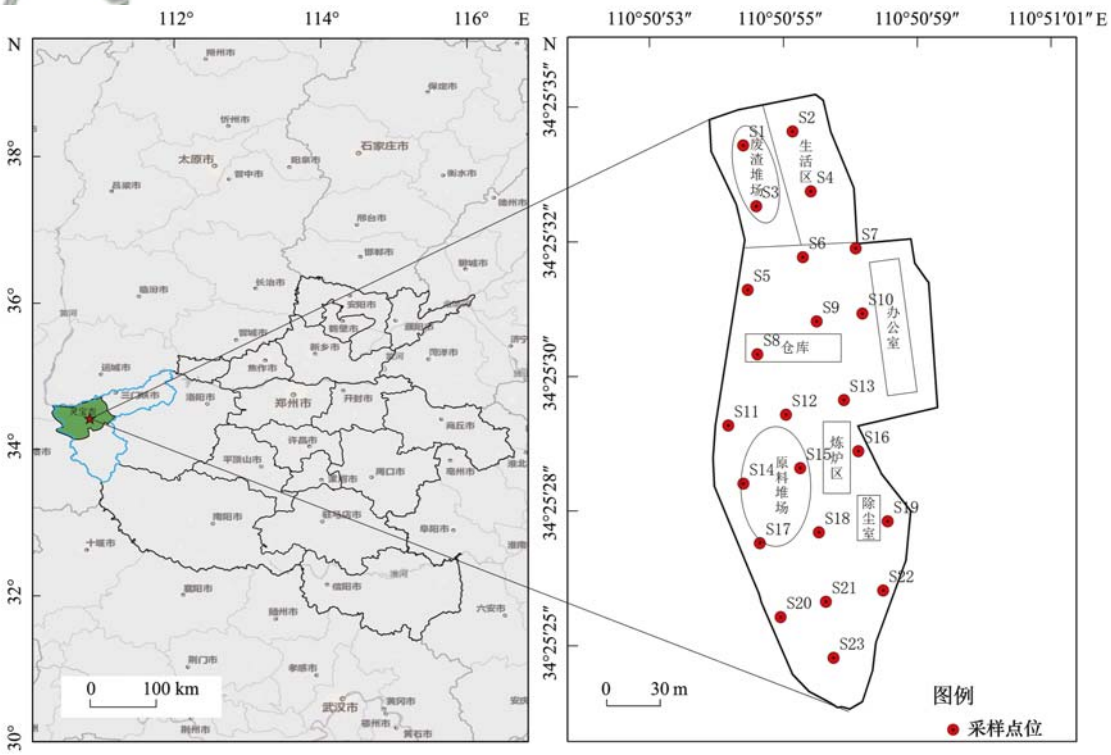

图 1　研究区域位置及采样点位分布示意

Fig. 1　Location of the study area and the distribution of sampling sites

用系统布点法兼顾专业判断布点法对研究区内土壤进行布点采样监测. 本次调查在五亩铅厂内共设置23 个土壤采样点位(S1 ~ S23),采样点位分布如图1 所示.

结合本场地地层情况,取样深度包括表层、中层和深层土壤. 表层土壤取样深度位于0 ~ 0. 2 m 之间,中层土壤取样深度位于0. 2 ~ 0. 7 m 之间,深层土壤取样深度根据地层分布结合现场检测 XRF 重金属扫描结果确定,深层土壤取样深度位于2. 2 m,部分点位在4. 5 m 也进行取样. 在相同深度采集等量土壤样品经充分混合后装入干净样品袋中,土壤样品原始重量不少于1 kg,记录好对应编号、采样点周围环境以及实际坐标,共采集58 个土壤样品. 采样位置用 GPS 定位,并记录采样过程. 在采集测试有机物的土壤样品时采用棕色玻璃瓶装满、装实并密封.

所采样品均于保温箱内低温保存,送至具有CMA 资质的专业实验室进行检测,以确保实验室检测能力和水平,保证出具数据的可靠性和有效性. 所测指标为23 个采样点共计58 个土壤样品中7 种重金属 As、Cd、Cr、Cu、Pb、Hg 和 Ni 的全量,其测定方法均按照国家或行业标准进行,Hg 和 As 的测定参考 GB/T 22105. 1-2008,利用原子荧光法(原子荧光光度计 AFS-8220 型)测定其全量; Cd 和 Pb 的测定参考 B/T 17141-1997,利用石墨炉吸收分光光度法(石墨炉原子吸收光谱仪 PinAAcle900Z 型)测其全量; Cr 的测定参考 HJ 1082-2019,利用碱溶液提取-火焰原子吸收分光光度法(原子吸收分光光度计 AA-6880 型)测定其全量; Cu 和 Ni 的测定参考 HJ 491-2019,利用火焰原子吸收分光光度法(火焰原子吸收光谱仪 PinAAcle500 型)测定其全量. As、Cd、Cr、Cu、Pb、Hg 和 Ni 的方法检出限分别 0. 12、0. 05、0. 04、0. 08、0. 09、0. 04 和 0. 06 $mg \cdot kg^{-1}$. 测定过程参照国家土壤一级标准物质(GSS-1)进行质量控制,所有元素的回收率均在 100% ±10%,测试结果精度较高,具有较高可信度.

1. 3 地统计学方法

地统计学形成于20 世纪50 年代,起初主要被用于地质和采矿领域,近些年来才逐步被应用到土壤、农业、环境和生态等领域的相关研究中,地统计学相关理论方法主要包括3 个部分:区域化变量理论、变异函数和克里金插值[7].

1. 3. 1 区域变化量理论

当一个变量随着空间位置的不同表现出不同的特征,即表现为空间分布时,该变量称为区域变化量. 区域变化量是地统计学的理论基础,其计算公式为:

$$Z(x) = Z(x_a, x_b, x_c) \tag{1}$$

式中, $Z(x)$为区域变化量,表示由随机变量组成的集合,区域变化量能够反映出不同采样点位的土壤重金属的含量变化特征[8].

1. 3. 2 半变异函数及其模型

半变异函数又称为半方差函数,在地统计学中主要被用来研究变量在空间分布上表现出的相关性,半方差函数分析不仅可以反映出变量的空间结构特征,而且可以用于对变量进行克里金插值[9]. 其计算公式为:

$$\gamma(h) = \frac{1}{2n(h)} \sum_{i=1}^{n(h)} [z(x_i + h) - z(x_i)]^2 \tag{2}$$

半方差函数只能对区域变化量数据进行简单描述,其只有与相应的理论模型联合使用时才能得出最后的结论. 土壤研究中常使用的模型属于有基台值的模型,主要包括球状模型、指数模型、高斯模型和线性模型.

1. 3. 3 普通克里金插值

克里金插值法在地统计学中主要被用于研究变量在空间分布上所表现出的规律,其实质是基于空间自相关性分析的相关理论模型和参数,根据变量的空间变异规律对研究区未采样点位的取值进行无偏差最优估计,这是该方法与其它空间插值方法的明显优势之处[10]. 因此,普通克里金插值被国内外学者广泛用于研究土壤重金属的空间分布特征研究中,其计算公式为:

$$Z(x_0) = \sum_{i=1}^{n} \lambda_i Z(x_i) \tag{3}$$

式中, $Z(x_i)$为在采样点 x_i 处的取值, $Z(x_0)$为未知点 x_0 的值, λ_i 为采样点位的权重.

1. 3. 4 反距离权重插值

反距离权重插值法是根据采样点和未知点两者的间距来计算权重,然后利用未知点位周边采样点测量数据的平均值对未知点的含量数据进行预测[11]. 在计算平均值的过程中,采样点与未知点之间的距离越小,两者的权重越大. 其计算公式见式(3).

所有采样点位的权重之和为1,计算公式为:

$$\lambda_i = d_{i0}^{-p} \Big/ \sum_{i=1}^{n} d_{i0}^{-p} \tag{4}$$

式中, d_{i0}为未知点位与采样点位之间的距离,幂指数 p 为采样点位实测含量值对未知点位预测值的影响级别,多数取值为2[12].

1. 3. 5 正定矩阵因子分解法(PMF)

正定矩阵因子分解(PMF)是由 Paatero 等[13]于

1993 年提出的一种有效的数据分析方法. PMF 是一个多元受体模型,基于加权最小平方法估计源成分谱和它们的贡献[14]. PMF 模型具有不需要测量源成分谱、分解矩阵中元素非负和可以利用数据标准偏差来进行优化等优点,是美国国家环保署(EPA)推荐的源解析工具[15]. 与其它的因子分析模型相似,PMF 模型可以在受体化学成分数据集的基础上分配为源剖面和源贡献,主要是通过提取的源剖面来识别源[16]. Paatero 等[17]对 PMF 模型进行了详细的描述,受体模型的主要任务是解决被测物种含量与源剖面之间的化学质量平衡(CMB),计算每种污染源对每种污染因子的贡献,其计算公式为:

$$x_j = \sum_{k=1}^{p} g_{ik} f_{kj} + e_{ij} \tag{5}$$

式中, x_j 为第 i 次观测的污染物 j 的测量值; k 为污染因子; g_{ik} 和 f_{kj} 分别为土壤污染源及其贡献得分值; e_{ij} 为每个土壤样品的残差.

PMF 模型目的是获取目标函数中最小值,计算公式为:

$$Q = \sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1}^{m} \left(\frac{e_{ij}}{u_{ij}} \right)^2 \tag{6}$$

式中, Q 表示累积残差; u_{ij} 表示土壤样品 i 的第 j 种污染物的不确定度,计算公式为:

$$u_{ij} = \begin{cases} \sqrt{(\mathrm{EF} \times c)^2 + (0.5 \times \mathrm{MDL})^2} & (c > \mathrm{MDL}) \\ \frac{5}{6} \times \mathrm{MDL} & (c \leqslant \mathrm{MDL}) \end{cases} \tag{7}$$

式中,MDL 为重金属元素的方法检出限; EF 为相对标准偏差; c 为重金属元素的测量值[18].

2　结果与讨论

2.1　描述性统计分析

对土壤样品中 7 种重金属元素含量数据进行描述性统计分析,统计结果如表 1 所示. 表层土壤样品中 ω(As)、ω(Cd)、ω(Cr)、ω(Cu)、ω(Pb)、ω(Hg)和 ω(Ni)的平均值分别为 55.25、12.96、39.77、2 277.78、5 301.86、7.79 和 43.48 mg·kg^{-1}. 除 Cr 元素外,As、Cd、Cu、Pb、Hg 和 Ni 的平均值均远超过河南省土壤环境背景值[19],分别达到了土壤环境背景值的 5.64、216.00、113.89、237.75、259.67 和 1.59 倍. 58 个土壤样品中 As、Cd、Cr、Cu、Pb、Hg 和 Ni 含量超过土壤背景值的比率分别为 41.38%、98.28%、6.90%、93.10%、94.83%、100.00% 和 94.83%.

该场地所在区域属于城市建设用地中的工业用地,选择文献[20]中第二类用地的筛选值和管控值

表 1　土壤重金属含量描述性统计[1)]

Table 1　Descriptive statistics of soil heavy metal content

土层/m	元素	最小值 /mg·kg^{-1}	最大值 /mg·kg^{-1}	平均值 /mg·kg^{-1}	标准偏差 (σ)	变异系数 /%	土壤背景值 /mg·kg^{-1}	筛选值 /mg·kg^{-1}	管控值 /mg·kg^{-1}
0 ~ 0.2	As	2.44	489.00	55.25	134.84	2.44	9.80	60.00	140.00
	Cd	0.06	119.00	12.96	27.77	2.13	0.06	65.00	172.00
	Cr	14.59	75.32	39.77	15.83	0.31	63.30	2 500.00*	/
	Cu	23.00	12 900.00	2 277.78	3 740.48	1.64	20.00	18 000.00	36 000.00
	Pb	43.60	25 400.00	5 301.86	7 552.90	1.42	22.30	800.00	2 500.00
	Hg	0.14	44.70	7.79	12.76	1.63	0.03	38.00	82.00
	Ni	20.00	80.00	43.48	14.57	0.33	27.40	900.00	2 000.00
0.2 ~ 0.7	As	1.47	387.00	36.47	96.03	2.63	9.80	60.00	140.00
	Cd	0.14	84.30	8.96	23.31	2.60	0.06	65.00	172.00
	Cr	6.11	70.72	35.48	17.22	0.33	63.30	2 500.00*	/
	Cu	14.00	11 800.00	1 806.43	3 688.40	2.04	20.00	18 000.00	36 000.00
	Pb	5.70	23 600.00	2 716.47	6 435.43	2.37	22.30	800.00	2 500.00
	Hg	0.08	193.00	21.95	56.82	2.59	0.03	38.00	82.00
	Ni	24.00	115.00	47.30	21.21	0.35	27.40	900.00	2 000.00

1)土壤背景值采用河南省土壤背景值, * 表示文献[21]中 Cr 元素的筛选值,/表示 Cr 元素未规定管控值

为评价标准,由于该标准未对 Cr 进行规定,Cr 元素评价标准参考地方标准《场地土壤环境风险评价筛选值》(DB11T 811-2011)[21]中工业用地的筛选值. 以土壤污染风险筛选值为评价标准,58 个土壤样品中 As、Cd、Pb 和 Hg 的超标率分别为 5.17%、6.89%、34.49% 和 10.33%. 以土壤污染管控值为评价标准,58 个土壤样品中 As、Pb 和 Hg 的超标率分别为 5.17%、27.59% 和 5.17%. 中表层土壤中 Pb 平均含量远超过场地土壤污染风险筛选值和管控值,且 As、Cd、Pb 和 Hg 的最大值均超过场地土壤污染风险筛选值,说明这些元素在部分区域存在不同程度的污染,可能对人体产生相应的健康风险.

变异系数是一个可以反映概率分布离散程度的归一化度量,离散程度越大,变异系数就越大,受到

人为的影响越大[22]. Wilding[23]根据相关研究将变异系数(CV)分为低度变异(CV < 16%)、中等变异(16% ≤ CV < 36%)和高度变异(CV ≥ 36%). 该场地表层和中层土壤中各元素的变异系数排序分别为: As > Cd > Cu > Hg > Pb > Ni > Cr, As > Cd > Hg > Pb > Cu > Ni > Cr,且各元素在中层土壤中的变异系数均大于表层的变异系数,场地中层土壤受铅冶炼生产影响相对较大. 中表层土壤样品中 Ni 和 Cr 属于中等变异,受人为影响相对较小; As、Cd、Cu、Pb 和 Hg 均属于高度变异,这表现出这 5 种重金属在该研究区域分布呈现为强烈的不均匀性,可能受到局域源污染或人为活动的强烈干扰,具体情况需要通过来源解析进一步验证.

2.2 场地土壤重金属空间分布特征

2.2.1 土壤重金属水平方向分布特征

采用 SPSS 软件中的 S-W 方法检验场地表层土壤重金属含量的正态性. 7 种土壤重金属中,Cr 和 Ni 原始含量数据符合正态分布,Cd 和 Hg 原始含量数据在进行对数转换后符合正态分布,呈对数正态分布,As、Cu 和 Pb 的原始含量数据以及进行相关变换处理均不符合正态分布.

本文基于地统计学软件 GS + 9.0 对符合正态分布的 4 种重金属 Cr、Ni、Cd 和 Hg 进行半方差函数拟合以及相关参数模型的确定. 以场地内采样点间的距离为横轴,其对应的变异值 $\gamma(h)$ 为纵轴绘制半方差函数拟合曲线,以决定系数(R^2)较大且残差平方和(RSS)较小的原则来选择最佳的函数模型及其参数[24]. 4 种土壤重金属元素的半方差拟合曲线如图 2 所示,其对应的最佳函数模型及其参数如表 2 所示,其中 Cr 元素为线性模型,Ni 元素为高斯模型,Cd 元素为指数模型,Hg 元素为球状模型. 由表 2 可知,Cr、Ni、Cd 和 Hg 的决定系数(R^2)均大于 0.5,表明函数拟合效果较好,这 4 种元素的拟合模型符合其各自对应的空间相关性. Cr 的块基比小于 25%,其空间相关性较强,空间变异主要受土壤母质、场地地形地貌等结构性因素影响; Ni 的块基比介于 25% ~ 75% 之间,其空间相关性中等,受到结构性和随机性两方面因素的影响,人为活动对其空间变异产生一定程度的影响; Cd 和 Hg 的块基比均大于 75%,其空间相关性相对较弱,人为活动对其空间变异产生较大影响,使得原有的空间相关性削弱.

表 2 土壤重金属变异函数理论模型及其参数

Table 2 Soil heavy metal variogram theoretical model and its parameters

元素	模型	块金值(C_0)	基台值($C+C_0$)	块基比[$C_0/(C+C_0)$]/%	变程(a)/m	R^2	RSS
Cr	线性模型	239.710	239.710	0.000	12.5	0.771	2 530.00
Ni	高斯模型	108.600	243.100	0.553	19.2	0.967	126.00
Cd	指数模型	0.046	0.581	0.921	8.7	0.573	1.47×10^{-2}
Hg	球状模型	0.050	0.639	0.922	6.9	0.524	1.29×10^{-2}

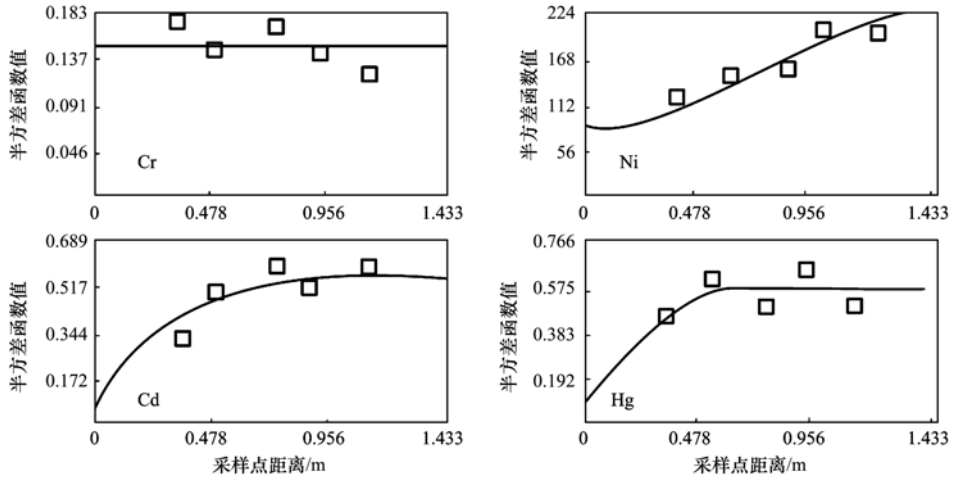

图 2 场地土壤重金属半方差函数拟合曲线

Fig. 2 Fitting curve of semi-variance function of heavy metals in site soil

由表 2 可知,Cr、Ni、Cd 和 Hg 决定系数均在 0.5 以上,拟合效果较好,均适合进行克里金插值. 在 ArcGIS 软件中,结合已拟合的半变异函数模型及其参数,对表层土壤样品中 Cr、Ni、Cd 和 Hg 含量采用普通克里金插值法进行空间插值,如图 3 所示. As、Cu 和 Pb 不符合正态分布,不符合地统计学克

里金插值的适用条件，用该方法进行空间预测的精度不高，采用反距离权重法对 As、Cu 和 Pb 含量进行空间插值，绘制场地表层土壤重金属含量空间分布图，如图 3 所示.

Cr 在场地表层土壤的高值区主要分布于废渣堆场北侧和中部炼炉区西侧，除高值区含量稍微高于河南省土壤背景值(63.3 mg·kg^{-1})外，其余区域含量均低于背景值. 场地内 Cr 含量分布呈现从高值区为中心向四周扩散，总体上表现为东高西低的趋势. 由半方差函数分析可知，Cr 的空间变异主要受结构性因素的控制，受人为因素影响较小，Cr 在场地内分布不均匀可能与土壤母质的类型有关.

Ni 和 Cd 在场地土壤表层的空间分布规律基本一致，均有两个孤立的高值区，位于废渣堆场北侧和

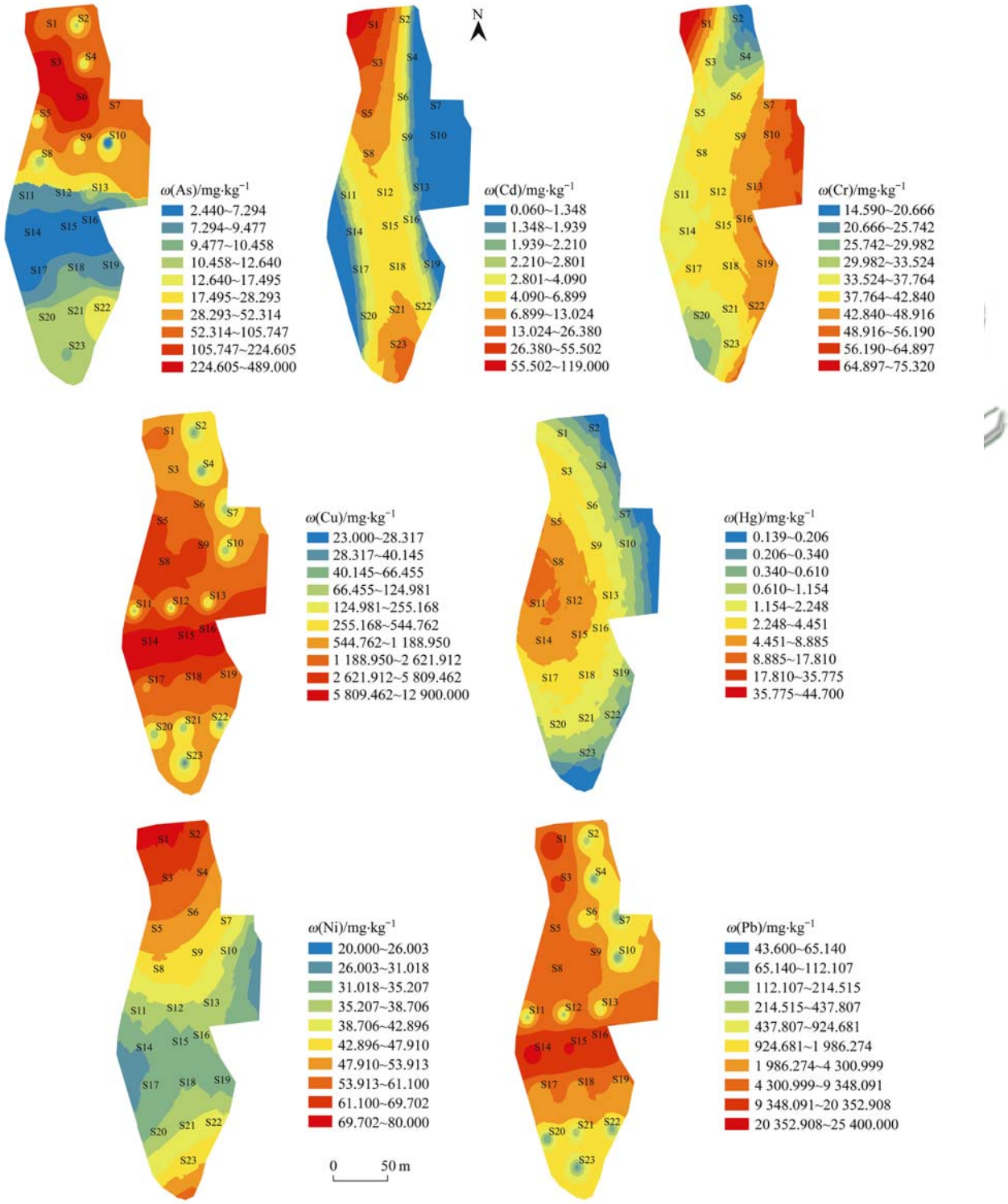

图 3　场地土壤重金属含量空间分布

Fig. 3　Spatial distribution of heavy metal content in soil

场地南侧,低值区均位于场地东西两侧. 场地内 Ni 和 Cd 含量均呈现为高值区为中心向四周扩散的规律,Ni 和 Cd 总体变现为南北两边高中间低的趋势. Ni 除在配电房与原料堆场之间的含量低于背景值(27.4 mg·kg^{-1})外,其余区域均高于背景值. Cd 的含量在配电房和中部炼炉区西侧低于背景值(0.06 mg·kg^{-1}),其它区域含量均高于背景值. 由此可以看出,Ni 和 Cd 受到了较强的人为因素干扰,与半方差函数分析结果一致.

Hg 在场地土壤表层存在一个高值区,呈辐射状自中心向四周扩散,高值区位于原料堆场西侧. Hg 在场地内含量均高于背景值(0.03 mg·kg^{-1}),受人为活动影响较大,富集区域主要位于原料堆场西侧,可见原料堆积是造成场地土壤 Hg 污染的原因之一.

As 在场地土壤表层的高值区主要分布于废渣堆场南侧与生活区之间,低值区位于场地中部的原料堆场和炼炉区,总体表现为自高值区呈岛状分布向四周递减的趋势,自北部高值区向南部递减,后逐渐增加的趋势,含量分布差别较大. As 含量在高值区及其附近区域高于背景值(9.80 mg·kg^{-1}),由此可见,废渣堆积是导致场地土壤中 As 富集的原因之一.

Cu 和 Pb 在场地表层土壤的空间分布特征比较相似,且高值区分布比较分散,主要表现为西部和中部含量偏高,从北到南先增加后减小的趋势,且重点污染点位集中于中部的原料堆场和炼炉区,低值区主要分布于生活区和场地南侧. 场地内 ω(Cu)和 ω(Pb)均高于背景值(20.00 mg·kg^{-1} 和 22.30 mg·kg^{-1}),在原料堆场西侧分别高达12 900.00 mg·kg^{-1}和25 400.00 mg·kg^{-1},达到背景值的 645 倍和1 139倍,原料堆积和冶炼活动是导致 Cu 和 Pb 污染的主要原因.

综上所述,场地表层土壤中 7 种重金属均存在一定程度的高值区,在部分区域均出现不同程度的富集现象,富集区域主要集中于原料废渣堆场和炼炉区. Cu 和 Pb 的高值范围分布最广,富集最为严重,可能与该铅厂的生产工艺有关. Ni 和 Cd、Cu 和 Pb 在水平方向的空间分布特征相似,可能具有同源性,需进行来源解析进行验证.

2.2.2 土壤重金属垂直方向分布特征

以场地土壤污染筛选值为评价标准,场地土壤中 As、Cd、Pb 和 Hg 这 4 种重金属存在不同程度的污染. 根据采样点位不同深度的土壤样品含量数据,绘制超标点位 As、Cd、Pb、Hg 含量随深度变化曲线,绘制 Cu 元素高值区域含量随深度变化曲线,如图 4 所示.

As 在废渣堆场(S1 和 S3)、炼炉区与生活区之间(S6)的污染深度主要集中于土壤表层(0 ~ 0.2 m),在 S3 和 S6 的污染深度达到土壤中层(0.2 ~ 0.7 m),总体上表现为含量随着土壤深度增加呈下降趋势.

Cd 在废渣堆场(S1 和 S3)的污染深度达到土壤中层(0.2 ~ 0.7 m),在点位 S1 的含量随土壤深度增加而降低,点位 S3 处含量随着土壤深度增加先上升后下降.

Hg 的超标点位主要分布于原料堆场和炼炉区(S11、S12 和 S13),污染深度主要集中于土壤中层(0.2 ~ 0.7 m),在点位 S3 处 2.2 m 的土壤样品中 Hg 含量仍超过土壤污染筛选值. 在点位 S3、S11、S12 和 S13 存在中深层土壤中 Hg 含量大于土壤表层的现象,即含量表现为随土壤深度增加先上升后下降的趋势.

Pb 的超标点位较多,污染范围较广,主要集中于原料、废渣堆场和炼炉区. 在点位 S3(原料堆场)处 2.2 m 的土壤样品中 Pb 含量高达 38 400 mg·kg^{-1},达到土壤污染筛选值的48 倍,在 4.5 m 处的土壤样品未超过筛选值,说明在原料堆场附近污染深度远远超过 2.2 m,但未达到 4.5 m. 在原料堆场和炼炉区附近污染主要集中于土壤表层(0 ~ 0.2 m). 总体上表现为含量随着土壤深度增加呈下降趋势,部分点位 S1、S3、S6、S11、S12 和 S13 随着土壤深度增加先上升后下降.

Cu 的高值区主要分布于原料堆场和炼炉区(S14、S15 和 S16)土壤表层(0 ~ 0.2 m),在 S1、S3、S6、S11、S12 和 S13 也存在含量随土壤深度增加先上升后下降的趋势,与 Pb 在垂直方向具有相同的分布特征.

As、Cd、Pb、Hg 和 Cu 在垂直方向的分布总体上表现为污染物的含量随深度增加而减小的趋势. Cd、Pb、Hg 和 Cu 在废渣堆场南侧(S3)处含量均存在跳跃性,出现无规律的突然增高现象,根据现场资料显示,废渣堆场存在大量的人工回填物,推测跳跃现象是因为后期人工堆置的重金属含量较低的渣土堆置在上层,故表层土壤中污染物含量较少,中层土壤为原状污染土壤,污染物含量较高,从而出现含量的跳跃现象. 从场地土层分布进行分析,表层区域土壤类型为黄土状粉土,其呈中密结构,对重金属迁移具有较好阻隔作用. Pb、Hg 和 Cu 在原料堆场北侧(S11、S12 和 S13)也存在含量的跳跃性,表层和深层土壤未超标,而中层土壤严重超标,现场资料显示,在采集土壤样品时现场建筑物已被拆除,表层存

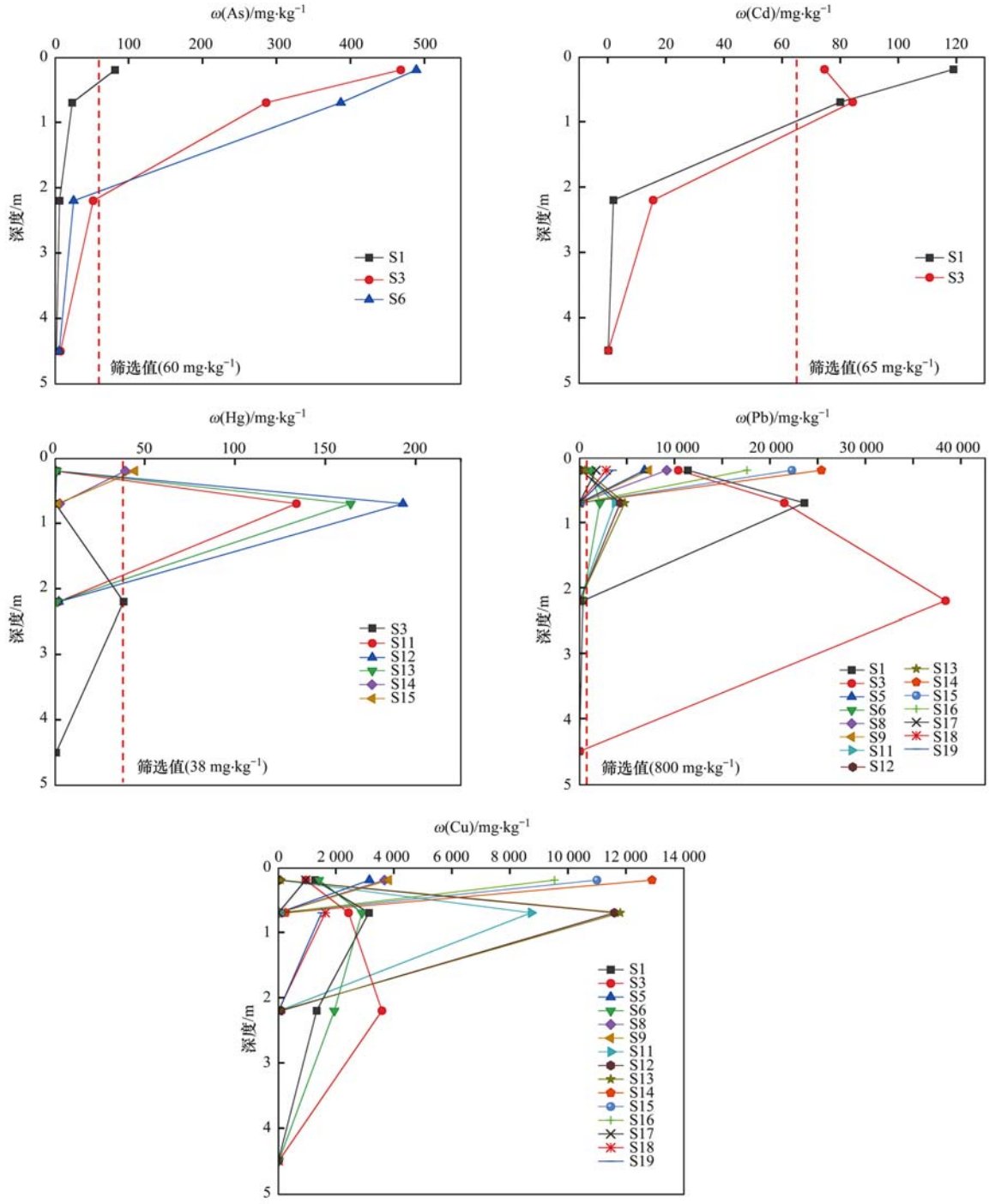

图 4　土壤重金属含量随深度变化曲线

Fig. 4　Curve of soil heavy metal content changing with depth

在大量的建筑物碎屑和填土,从而出现中层土壤污染而表层未污染的现象. Pb、Hg 和 Cu 在垂直方向具有相同的空间分布规律,其可能具有相似的来源,具体情况需要通过来源解析进一步验证.

2.3　PMF 模型源解析

本文利用 EPA PMF 5.0 对 58 个土壤样品中 7 种重金属元素原始含量数据进行定量来源解析,模型的不确定度数据利用公式(8)进行计算. 模型运行结果显示,7 种重金属元素的信噪比均超过 2,则均被定义为“Strong”变量. 选择 2 ~ 5 个因子数,随后将模型迭代运行 20 次,通过对土壤重金属可能存在污染源的成分谱信息进行分析,最终选择 3 个因子作为模型的运行因子数目来进行定量解析土壤重金属来源. 当因子数目设置为 3 个之时,模型运行结果中的 Q_{robust} 和 Q_{true} 两者的值较为接近,并且 7 种重金属元素的残差均介于 -3 ~ 3 之间,模型的运行结果具有相对较高的可信度[25]. 利用 PMF 模型对场地土壤重金属元素的进行源解析,7 种重金属元素

的实测值和预测值之间的线性回归拟合结果 R^2 介于 0.754 ~ 0.995 之间,均大于临界值 0.5,表明模型线性拟合的效果较好,选择的 3 个因子数能够充分解释场地 7 种土壤重金属元素的绝大多数信息[26]. 7 种土壤重金属的 PMF 模型的运行结果如图 5 所示,各因子对场地土壤重金属含量分布的贡献率如图 6 所示,PMF 模型因子空间分布如图 7 所示.

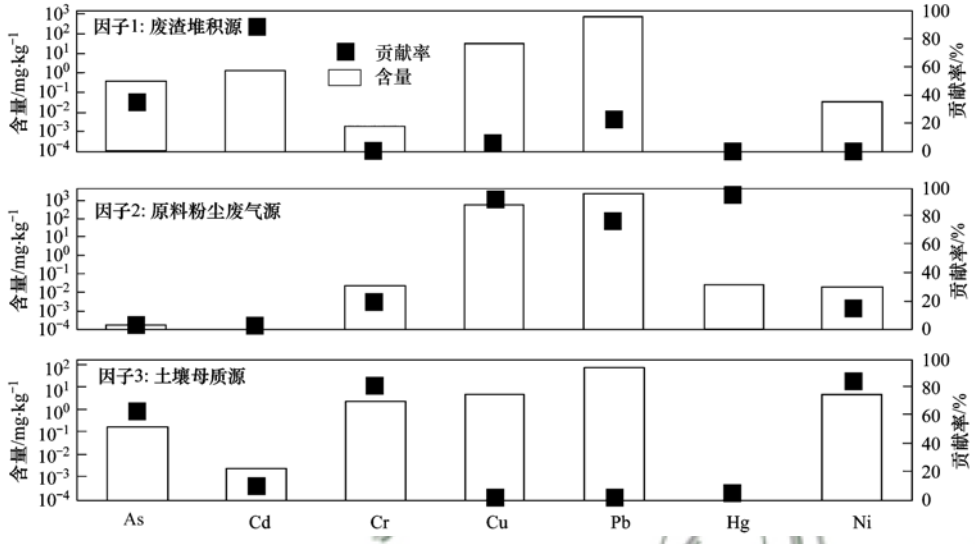

图 5 7 种重金属 PMF 模型解析结果

Fig. 5 Analytical results of PMF models for seven heavy metals

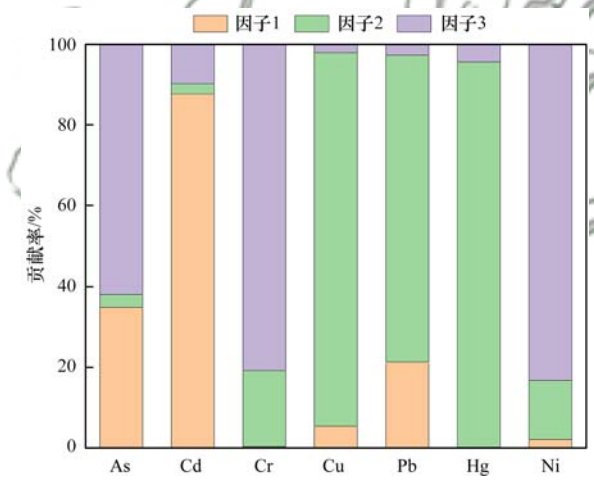

图 6 PMF 模型源解析各因子对重金属贡献率

Fig. 6 Contribution rate of each factor to heavy metals by PMF model source analysis

因子 1 的总贡献率为 21.68%,因子 1 对 Cd 和 As 的贡献率相对较高,分别为 87.60% 和 34.90%. 从因子 1 得分空间分布可知(图 7),因子 1 的高值区域位于研究区西北部的废渣堆场,该铅厂的原材料为铅精矿,其主要化学成分中含有 As、Cd 和 Pb,根据生产工艺可知,在冶炼过程中原料中的 As、Cd 未被收集,和部分残留的 Pb 一起进入冶炼废渣中,堆积场地未进行硬化,冶炼废渣堆积在土壤上,As、Cd 和 Pb 元素通过粉尘和雨水沉降到土壤中,导致土壤重金属污染. 因此,因子 1 表示废渣堆积源.

因子 2 的总贡献率为 43.26%,因子 2 对 Cu、Pb 和 Hg 的贡献率相对较高,分别为 92.50%、75.20% 和 95.40%. 从因子 2 得分空间分布可知(图 7),因子 2 的高值区域位于研究区中西部的原料堆场和炼炉区附近. 该铅厂采用鼓风炉还原生产工艺,需对铅矿石、石英溶剂和煤炭块等原料进行粉碎并焙烧成块,在粉碎过程中会产生大量的原料粉尘,在烧结过程中 95% 以上的 Hg 元素进入烟气[27]. 该铅厂因建厂较早,生产工艺落后,管理人员环保意识薄弱,生产过程中出现跑冒滴漏,产生的原料粉尘和烧结熔炼废气等污染物通过大气干湿沉降可能对场地造成不同程度污染. 因此,因子 2 表示原料粉尘废气源.

因子 3 的总贡献率为 35.05%,因子 3 对 Cr、Ni 和 As 的贡献率相对较高,贡献率为 80.80%、83.30% 和 62.00%. 有研究表明,Cr 和 Ni 主要来源于土壤母质,当 Cr 和 Ni 组合出现时常用来表示土壤母质[28]. Cr 和 Ni 的河南省土壤背景值分别为 63.30 $mg\cdot kg^{-1}$ 和 27.40 $mg\cdot kg^{-1}$,研究区土壤样品中 ω(Cr) 和 ω(Ni) 的平均值分别为 39.77 $mg\cdot kg^{-1}$ 和 43.48 $mg\cdot kg^{-1}$,土壤样品含量均值与背景值接近,进一步表明 Cr 和 Ni 受到人为因素的影响相对较小[29]. 因此,因子 3 表示土壤母质源.

综上所述,研究区土壤中 Cd 的主要来源为废渣堆积; Cu、Hg 和 Pb 的主要来源为原料粉尘废气; Cr、Ni 和 As 的主要来源为土壤母质,其中废渣堆积也是 As 的来源之一.

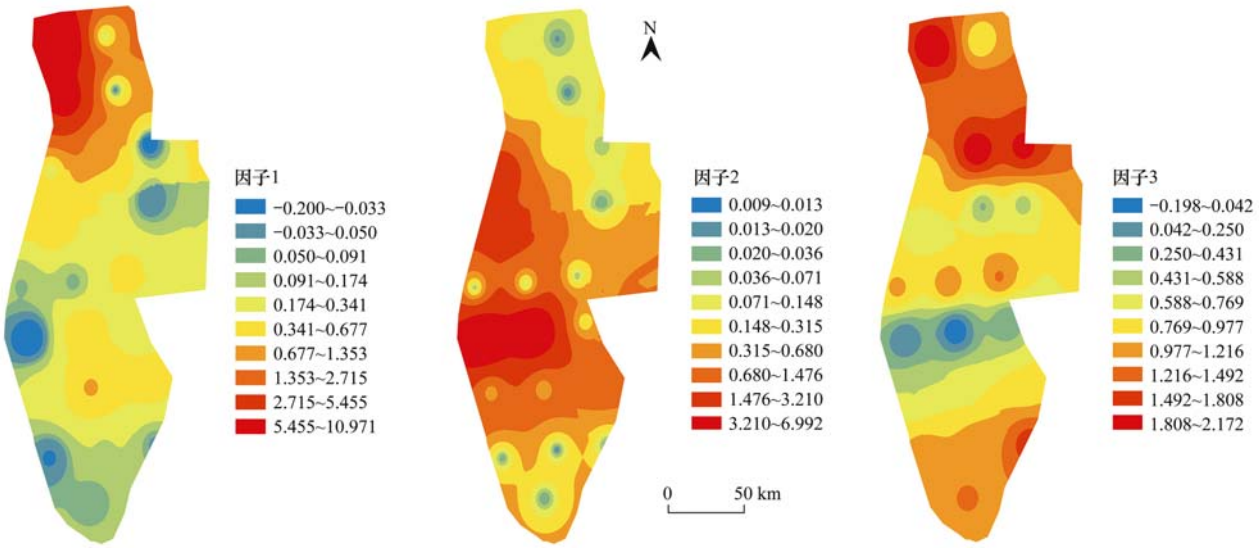

图 7　PMF 模型因子得分空间分布

Fig. 7　Spatial distribution of PMF model factor scores

3　结论

(1)中表层土壤样品中,除 Cr 元素外,As、Cd、Cu、Pb、Hg 和 Ni 的平均值均远超过河南省土壤环境背景值,As、Cd、Pb 和 Hg 超过土壤污染风险筛选值,比率分别为 5.17%、6.89%、34.49% 和 10.33%,As、Pb 和 Hg 超过土壤污染管控值的比率分别为 5.17%、27.59% 和 5.17%,这些重金属元素在部分区域存在不同程度的污染,可能对人体健康产生相应的风险.

(2)表层土壤中 Cr 和 Ni 含量符合正态分布,Cd 和 Hg 含量呈对数正态分布,As、Cu 和 Pb 含量数据以及进行相关变换处理均不符合正态分布. 半方差函数拟合结果显示,Cr 元素为线性模型,Ni 元素为高斯模型,Cd 元素为指数模型,Hg 元素为球形模型,Cr、Ni、Cd 和 Hg 的决定系数(R^2)均大于 0.5,半方差函数拟合效果较好. 表层土壤中 Cr 的块基比小于 25%,其空间相关性较强;Ni 的块基比介于 25%~75% 之间,其空间相关性中等,受到一定程度人为因素影响;Cd 和 Hg 的块基比均大于75%,其空间相关性相对较弱,人为因素影响相对较大.

(3)场地内 Cr 的高值区位于废渣堆场北侧;Ni 和 Cd 的空间分布规律相似,高值区位于废渣堆场北侧和场地南侧,低值区位于场地东西两侧;Hg 的高值区位于原料堆场西侧;As 的高值区位于废渣堆场南侧与生活区之间,低值区位于场地中西部的原料堆场和炼炉区;Cu 和 Pb 的空间分布特征相似,高值区分布比较分散,重点污染区域集中于中部的原料堆场和炼炉区,低值区位于生活区和场地南侧.

(4)利用 PMF 模型解析出废渣堆积源、原料粉尘废气源和土壤母质源这 3 种污染源. 废渣堆积源对 Cd 和 As 的贡献率相对较高,分别为 87.60% 和 34.90%;原料粉尘废气源对 Cu、Pb 和 Hg 的贡献率相对较高,分别为 92.50%、75.20% 和 95.40%;土壤母质源对 Cr、Ni 和 As 的贡献率相对较高,分别为 80.80%、83.30% 和 62.00%. 场地土壤中 Cd 的主要来源为废渣堆积;Cu、Pb 和 Hg 的主要来源为原料粉尘废气;Cr、Ni 和 As 的主要来源为土壤母质,废渣堆积也是 As 的污染源之一.

参考文献:

[1] 张朝生, 章申, 何建邦. 长江水系沉积物重金属含量空间分布特征研究-地统计学方法[J]. 地理学报, 1997, **52**(2): 184-192.
Zhang C S, Zhang S, He J B. Spatial distribution characteristics of heavy metals in the sediments of Changjiang river system-Geostatistics method[J]. Acta Geographica Sinica, 1997, **52**(2): 184-192.

[2] 庞文品, 秦樊鑫, 吕亚超, 等. 贵州兴仁煤矿区农田土壤重金属化学形态及风险评估[J]. 应用生态学报, 2016. **27**(5): 1468-1478.
Pang W P, Qin F X, Lyu Y C, *et al*. Chemical speciations of heavy metals and their risk assessment in agricultural soils in a coal mining area from Xingren County, Guizhou Province, China[J]. Chinese Journal of Applied Ecology, 2016, **27**(5): 1468-1478.

[3] Burgess T M, Webster R. Optimal interpolation and isarithmic mapping of soil properties. II. Block kriging[J]. European Journal of Soil Science, 1980, **31**(2): 333-341.

[4] 陈锦芳, 方宏达, 巫晶晶, 等. 基于 PMF 和 Pb 同位素的农田土壤中重金属分布及来源解析[J]. 农业环境科学学报, 2019, **38**(5): 1026-1035.
Chen J F, Fang H D, Wu J J, *et al*. Distribution and source apportionment of heavy metals in farmland soils using PMF and lead isotopic composition[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2019, **38**(5): 1026-1035.

[5] 陈雅丽, 翁莉萍, 马杰, 等. 近十年中国土壤重金属污染源解析研究进展[J]. 农业环境科学学报, 2019, **38**(10):

2219-2238.
Chen Y L, Weng L P, Ma J, *et al*. Review on the last ten years of research on source identification of heavy metal pollution in soils[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2019, **38**(10): 2219-2238.

[6] 丁亚丽, 廖敏, 方至萍, 等. 新建铅蓄电池集聚区对周边土壤环境的影响: 基于重金属空间特征[J]. 环境科学, 2019, **40**(9): 4244-4252.
Ding Y L, Liao M, Fang Z P, *et al*. Impact of newly build lead-acid battery agglomeration area on the surrounding soil environment: a study based on the spatial characteristics of heavy metals[J]. Environmental Science, 2019, **40**(9): 4244-4252.

[7] 李艳, 史舟, 徐建明, 等. 地统计学在土壤科学中的应用及展望[J]. 水土保持学报, 2003, **17**(1): 178-182.
Li Y, Shi Z, Xu J M, *et al*. Utilization and perspective of geostatistics in soil sciences[J]. Journal of Soil and Water Conservation, 2003, **17**(1): 178-182.

[8] 黄勇, 郭庆荣, 任海, 等. 地统计学在土壤重金属研究中的应用及展望[J]. 生态环境, 2004, **13**(4): 681-684.
Huang Y, Guo Q R, Ren H, *et al*. Application and perspective of geostatistics in the study on soil heavy metals[J]. Ecology and Environment, 2004, **13**(4): 681-684.

[9] 谢龙涛, 潘剑君, 白浩然, 等. 基于 GIS 的农田土壤重金属空间分布及污染评价-以南京市江宁区某乡镇为例[J]. 土壤学报, 2020, **57**(2): 316-325.
Xie L T, Pan J J, Bai H R, *et al*. GIS-based spatial distribution and risk assessment of heavy metals in farmland soils: a case study of a town of Jiangning, Nanjing[J]. Acta Pedologica Sinica, 2020, **57**(2): 316-325.

[10] Cerar S, Mezga K, Žibret G, *et al*. Comparison of prediction methods for oxygen-18 isotope composition in shallow groundwater [J]. Science of the Total Environment, 2018, **631-632**: 358-368.

[11] Mousavifard S M, Momtaz H, Sepehr E, *et al*. Determining and mapping some soil physico-chemical properties using geostatistical and GIS techniques in the Naqade region, Iran[J]. Archives of Agronomy and Soil Science, 2013, **59**(11): 1573-1589.

[12] 夏子书, 白一茹, 王幼奇, 等. 基于 PMF 模型的宁南山区小流域土壤重金属空间分布及来源解析[J]. 环境科学, 2022, **43**(1): 432-441.
Xia Z S, Bai Y R, Wang Y Q, *et al*. Spatial distribution and source analysis of soil heavy metals in a small watershed in the mountainous area of Southern Ningxia based on PMF model[J]. Environmental Science, 2022, **43**(1): 432-441.

[13] Paatero P, Tapper U. Analysis of different modes of factor analysis as least squares fit problems[J]. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 1993, **18**(2): 183-194.

[14] Molnár P, Johannesson S, Quass U. Source apportionment of $PM_{2.5}$ using positive matrix factorization (PMF) and PMF with factor selection[J]. Aerosol and Air Quality Research, 2014, **14**(3): 725-733.

[15] 丁问微, 王英, 李令军, 等. 基于 PMF 模式的北京大气污染特征分析[J]. 中央民族大学学报(自然科学版), 2010, **19**(1): 5-12.
Ding W W, Wang Y, Li L J, *et al*. The analysis of Beijing atmospheric pollution characteristics by positive matrix factorization[J]. Journal of MUC (Natural Sciences Edition), 2010, **19**(1): 5-12.

[16] Shi G L, Xu J, Peng X, *et al*. Using a new WALSPMF model to quantify the source contributions to $PM_{2.5}$ at a harbour site in China[J]. Atmospheric Environment, 2016, **126**: 66-75.

[17] Paatero P, Tapper U. Positive matrix factorization: a non-negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values[J]. Environmetrics, 1994, **5**(2): 111-126.

[18] Ulbrich I M, Canagaratna M R, Zhang Q, *et al*. Interpretation of organic components from Positive Matrix Factorization of aerosol mass spectrometric data[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2009, **9**(9): 2891-2918.

[19] 中国环境监测总站. 中国土壤元素背景值[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1990.

[20] GB 36600-2018, 土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准(试行)[S].

[21] DB11/T 811-2011, 场地土壤环境风险评价筛选值[S].

[22] 柴磊, 王新, 马良, 等. 基于 PMF 模型的兰州耕地土壤重金属来源解析[J]. 中国环境科学, 2020, **40**(9): 3919-3929.
Chai L, Wang X, Ma L, *et al*. Sources appointment of heavy metals in cultivated soils of Lanzhou based on PMF models[J]. China Environmental Science, 2020, **40**(9): 3919-3929.

[23] Wilding L P. Spatial variability: its documentation, accommodation and implication to soil surveys[A]. In: Nielsen D R, Bouman J (Eds.). Soil Spatial Variability[M]. Wageningen: Pudoc, 1985. 166-194.

[24] 吴敏, 刘淑娟, 叶莹莹, 等. 喀斯特地区坡耕地与退耕地土壤有机碳空间异质性及其影响因素[J]. 生态学报, 2016, **36**(6): 1619-1627.
Wu M, Liu S J, Ye Y Y, *et al*. Spatial variability of surface soil organic carbon and its influencing factors in cultivated slopes and abandoned lands in a Karst peak-cluster depression area[J]. Acta Ecologica Sinica, 2016, **36**(6): 1619-1627.

[25] 赵大双, 姜春露, 赵琦, 等. 基于 PMF 和 PCA-APCS-MLR 模型的煤矿区地下水多环芳烃分布特征及来源解析[J]. 地球与环境, 2022, **50**(5): 721-732.
Zhao D S, Jiang C L, Zhao Q, *et al*. Distribution characteristics and source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in groundwater of a coal mining area based on PMF and PCA-APCS-MLR model[J]. Earth and Environment, 2022, **50**(5): 721-732.

[26] 黄华斌, 林承奇, 胡恭任, 等. 基于 PMF 模型的九龙江流域农田土壤重金属来源解析[J]. 环境科学, 2020, **41**(1): 430-437.
Huang H B, Lin C Q, Hu G R, *et al*. Source appointment of heavy metals in agricultural soils of the Jiulong river basin based on positive matrix factorization[J]. Environmental Science, 2020, **41**(1): 430-437.

[27] Lv J S, Liu Y, Zhang Z L, *et al*. Factorial kriging and stepwise regression approach to identify environmental factors influencing spatial multi-scale variability of heavy metals in soils[J]. Journal of Hazardous Materials, 2013, **261**: 387-397.

[28] 朱正杰, 朱长生, 程礼军, 等. 重庆城口地区下寒武统黑色岩系元素地球化学特征及其成因[J]. 矿物岩石, 2011, **31**(2): 66-72.
Zhu Z J, Zhu C S, Cheng L J, *et al*. Elemental characteristics of the lower Cambrian black rock series in Chengkou district, Chongqing and their genetic significances[J]. Journal of Mineralogy and Petrology, 2011, **31**(2): 66-72.

[29] 李强, 曹莹, 何连生, 等. 典型冶炼行业场地土壤重金属空间分布特征及来源解析[J]. 环境科学, 2021, **42**(12): 5930-5937.
Li Q, Cao Y, He L S, *et al*. Spatial distribution characteristics and source analysis of soil heavy metals at typical smelting industry sites[J]. Environmental Science, 2021, **42**(12): 5930-5937.

HUANJING KEXUE

Environmental Science (monthly)

Vol. 44 No. 3

Mar. 15, 2023

CONTENTS

Research Progress of SOA Formation from Anthropogenic VOCs Under Complex Pollution Condition ····· CHEN Tian-zeng, LIU Jun, MA Qing-xin, *et al.* (1201)
Advances in Microbial Degradation and Transformation of Per- and Polyfluoroalkyl Substances(PFASs) ····· SUN Hong-wen, FANG Bo, CHEN Hao, *et al.* (1214)
Research Progress on Remote Sensing Monitoring of Lake Water Quality Parameters ····· WANG Si-meng, QIN Bo-qiang (1228)
Research Progress on Trojan-horse Effect of Microplastics and Heavy Metals in Freshwater Environment ····· ZHAO Wei-gao, TIAN Yi-mei, ZHAO Peng, *et al.* (1244)
Temporal and Spatial Characteristics of Net CO_2 Emissions and Decoupling Analysis in Yangtze River Economic Belt ····· WU Yi-fan, XU Yang, TANG Yang-bo, *et al.* (1258)
Changes in Land Use Carbon Emissions and Coordinated Zoning in China ····· LI Yuan-yuan, WEI Wei, ZHOU Jun-ju, *et al.* (1267)
Multi-dimensional Analysis of the Synergistic Effect of Pollution Reduction and Carbon Reduction in Tianjin Based on the STIRPAT Model ····· LIU Mao-hui, YUE Ya-yun, LIU Sheng-nan, *et al.* (1277)
Railway Emission Trends in China Based on Fuel Life Cycle Analysis ····· TONG Hui, FAN Zhao-yang, LIANG Xiao-yu, *et al.* (1287)
Pollution Characteristics of $PM_{2.5}$ Chemical Composition in Zhejiang Province ····· ZHOU Jing-qing, YU Lei, CHEN Shu-xin, *et al.* (1297)
Seasonal Variations, Size Distributions, and Sources of Chemical Components of Submicron Particulate Matter in Nanjing ····· XU Zhen-qi, SHANG Yue, DING Feng, *et al.* (1310)
Seasonal Variations and Source Apportionment of Carbonaceous Components in Luoyang: Implication for Brown Carbon Contribution ····· YAN Guang-xuan, HOU Ming-yang, ZHANG Pu-zhen, *et al.* (1319)
Establishment and Spatial Distribution of S/IVOCs Emission Inventory in Jiangsu Province in 2019 ····· SONG Tong-ai, ZHANG Jia-ying, GUAN Lu, *et al.* (1328)
Compositional Characteristics of Volatile Organic Compounds in Typical Industrial Areas of the Pearl River Delta: Importance of Oxygenated Volatile Organic Compounds ····· SONG Xin, YUAN Bin, WANG Si-hang, *et al.* (1336)
Evolution and Characteristics of Full-process Vehicular VOCs Emissions in Tianjin from 2000 to 2020 ····· SUN Lu-na, ZHONG Chong-zhi, SUN Shi-da, *et al.* (1346)
Port-owned Mobile Source Air Pollutant Emission Inventory ····· XU Xiao-fan, WANG Bao-qing, WU Jun-cheng, *et al.* (1357)
Simulation and Regulation of Sustainable Utilization of Water Resources in China Based on Improved Water Resources Ecological Footprint Model ····· OUYANG Xing-tao, LIAO Hao-yu, JIANG Qiu-xiang, *et al.* (1368)
Occurrence Distribution and Risk Assessment of Organophosphate Esters in A Typical Area of the Estuary in the Yellow River Basin ····· CAO Miao, GUO Chang-sheng, ZHANG Heng, *et al.* (1378)
Pollution Characteristics of Organochlorine Pesticides in Water and Sediments of Huixian Karst Wetland in Guilin ····· YU Yue, XING Xin-li, CHENG Cheng, *et al.* (1387)
Risk Assessment and Source Analysis of Heavy Metal Pollution in Surface Sediments from Major River Systems in Maoming City, Guangdong Province ····· CHEN Xiao-xia, ZHANG Min, LI Bei, *et al.* (1397)
Temporal-spatial Distribution and Health Risk Assessment of Heavy Metals in the Surface Water of Ningbo ····· XU Mei-juan, YANG Jia, REN Xiao-jing, *et al.* (1407)
Analysis of Water Chemistry Characteristics and Hydraulic Relationships of Different Water Bodies in Typical Mountain-oasis Systems in the Northwest Inland Area ····· WANG Shi-yu, SUN Cong-jian, CHEN Wei, *et al.* (1416)
Hydrochemical Characteristics and Control Factors of Pore-water in the Middle and Upper Reaches of Muwen River ····· LIU Yuan-qing, ZHOU Le, LÜ Lin, *et al.* (1429)
Spatial-temporal Variation in Groundwater Quality and the Contamination Source Analysis in Shihezi-Changji Area ····· DING Qi-zhen, ZHOU Jin-long, JI Yan-zhen, *et al.* (1440)
Analysis of Mechanism and Start-up Thresholds of Seasonal Algal Blooms in a Northern Eutrophic Stratified Reservoir ····· WEN Cheng-cheng, HUANG Ting-lin, KONG Chang-hao, *et al.* (1452)
Characteristics of Benthic Diatom Community Structure and Water Ecological Health Evaluation in the Lalin River Basin ····· SHAN Tao, YUAN An-long, HUANG Zi-rui, *et al.* (1465)
Bacterioplankton Communities and Assembly Mechanisms in Wet Season of Lakes, Nanchang ····· GAO Peng-fei, WANG Peng, HUANG Yi, *et al.* (1475)
Seasonal Variation and Influencing Factors of Bacterial Communities in Storage Reservoirs ····· DING Ning, YANG Ying-ying, WAN Nian-xin, *et al.* (1484)
Vertical Distribution and Source Tracking Analysis of Bacteria Composition and Nitrogen Metabolism Function of a Typical Urban Inland River ····· TAN Qiu-yang, LÜ Jin-yan, BAI Xian-yu, *et al.* (1497)
Contribution Analysis of External Source Pollution Load and Environmental Capacity Estimation of Reservoirs in Central Yunnan Plateau ····· GUO Yu-jing, LI Hong-bing, WANG Shu-ming, *et al.* (1508)
Preparation of Narrow Pore Diameter Phosphorus Containing Cotton Stalk Carbon and Its Adsorption Mechanism for Tetracycline ····· ZENG Shao-yi, LI Kun-quan (1519)
Preparation of High Specific Surface Thiourea Modified Peanut Shell Carbon and Adsorption of Tetracycline and Copper ····· MIN Bing-kun, LI Kun-quan (1528)
Distribution Characteristics of Antibiotic Resistance Genes on Different Water Supply Pipes ····· LIU Chen-xu, BAI Xiao-hui (1537)
Effects of Vegetation Restoration on Soil Organic Carbon Sequestration and Aggregate Stability in Water-Eroded Environment: A Meta-analysis ····· YANG Rui-zhe, YANG Shi-long, WENG Xi-zhe, *et al.* (1542)
Effects of Warming and Fertilization on Soil Organic Carbon and Its Labile Components in Rice-wheat Rotation ····· DENG Xu-zhe, HAN Chen, XUE Li-xiang, *et al.* (1553)
Horizontal Variation Characteristics of Alpine Grassland Soil Function and Vertical Changes Along Soil Genetic Horizons in the Three-River Headwaters Region ····· LI Bo-jian, SHEN Cong-cong, LIU Si-yi, *et al.* (1562)
CH_4 Fluxes and Their Comprehensive Greenhouse Effects with CO_2 Fluxes in Direct-seeded Rice in Poyang Lake Plain ····· SHI Yuan-zhi, CUI Yuan-lai, CAI Shuo, *et al.* (1572)
Vertical Pollution Characteristics and Source Analysis of Soil PAHs in Different Land Use Types ····· ZHOU Zhi-yan, ZHANG Xiu-xiu, WANG Fei, *et al.* (1583)
Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Per- and Polyfluoroalkyl Substances and Emerging Alternatives in Road Dust, Shijiazhuang ····· LI Peng-fei, WANG Yuan, YANG Chen, *et al.* (1593)
Spatial Distribution Characteristics and Assessment of Heavy Metal Pollution in Cultivated Soil of Agricultural Small Watershed in Typical Mining Area in South China ····· YANG Yu, GUO Ting-ting, LIU Xiao-li, *et al.* (1602)
Pollution Characteristics and Source Apportionment of Heavy Metals in Vegetable Field in the Three Gorges Reservoir Area (Chongqing Section) ····· SHI Yu-jia, FANG Lin-fa, FANG Biao, *et al.* (1611)
Accumulation Characteristics and Influencing Factors of Heavy Metals in Cultivated Land Surface Soil in Lanzhou ····· KANG Le, PENG Xin-bo, MA Yan-long, *et al.* (1620)
Enrichment Characteristics, Source Apportionment, and Risk Assessment of Heavy Metals in the Industrial and Mining Area of Northern Guangdong Province ····· WANG Yue, MO Li, YU Xin-xiao, *et al.* (1636)
Spatial Distribution Characteristics and Source Analysis of Heavy Metals in Soil of a Lead Plant in Sanmenxia ····· LU Xiao-hui, YU Fang-zhong, FAN Yi-ming, *et al.* (1646)
Distribution Characteristics and Pollution Assessment of Heavy Metals in Soils of a Testing Range ····· WANG Shi-yu, LI Chun, ZHAO Hong-wei, *et al.* (1657)
Effectiveness and Mechanisms of Chemical Leaching Combined with Electrokinetic Technology on the Remediation of Heavy Metal Contaminated Soil ····· MA Qiang, WEI Ze-bin, WU Qi-tang (1668)
Emission Characteristics and Control of Heavy Metals in Secondary Copper Smelting Process ····· LIN Bing-cheng, WU Guang-long, ZHENG Ming-hui, *et al.* (1678)
Heavy Metal Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Soil-crops System in Anhui Section of the Yangtze River Basin ····· LIU Hai, WEI Wei, HUANG Jian-min, *et al.* (1686)
In-situ Remediation Effect of Cadmium-polluted Agriculture Land Using Different Amendments Under Rice-wheat Rotation ····· ZHANG Lu, TANG Chan, YU Hai-ying, *et al.* (1698)
Effect and Persistent Effect of Thiolated Montmorillonite on Safe Production in Cadmium-contaminated Cropland ····· FENG Xian-cui, CHEN Ya-gang, JIAO Hong-peng, *et al.* (1706)
Effects of Earthworm, Straw, and Citric Acid on the Remediation of Zn, Pb, and Cd Contaminated Soil by *Solanum photeinocarpum* and *Pterocypsela indica* ····· CHEN Min-ni, NIE Xiao-qi, ZHANG Xing-feng, *et al.* (1714)
Availability of Se-rich Arable Land in High Geological Background Area and Suggestions for Zoning ····· WANG Rui, LI Yu, YU Jing, *et al.* (1727)
Characteristics and Causes of Ge Enrichment in Vegetable Growing Areas of Beixintun Town, Zhangjiakou City ····· AN Yong-long, YIN Xiu-lan, JIN Ai-fang, *et al.* (1735)
Structural Diversity and Its Temporal Variation in the Soil Bacterial Community Under Plantations of *Taxodium distichum* in the Riparian Zone of the Three Gorges Reservoir Area ····· TAN Xue, DONG Zhi, ZHANG Li-miao, *et al.* (1748)
Effect of the Process of Returning Farmland to Forest in the Loess Hilly Area on Soil Fungal Communities ····· ZHANG Lei, WANG Qiang, YANG Xin-yue, *et al.* (1758)
Effects of Chemical Fertilizer Reduction Substitute with Organic Fertilizer on Soil Functional Microbes and Lemon Yield and Quality ····· WANG Ying-yan, XIONG Zi-yi, LUO Dong-hai, *et al.* (1768)
Dynamic Changes in Antibiotic Resistance Genes During Biological Fermentation of Chicken Manure and Pig Manure ····· ZHANG Dan, PENG Shuang, WANG Dan-qing, *et al.* (1780)
Effects of Cow Manure Application on Soil Microbial Community in Farmland ····· ZHANG Ya-li, GUO Xiao-ming, HU Hui, *et al.* (1792)